

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/080330 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B32B 15/08,  
27/40, E04C 2/292, 2/296, B29C 33/00

Rahden (DE). BOOS, Jürgen [DE/DE]; In der Bakelder  
Mark 55, 48531 Nordhorn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02844

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. März 2003 (19.03.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:  
102 13 753.6 26. März 2002 (26.03.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 03/080330 A1**

(54) Title: COMPOSITE ELEMENTS

(54) Bezeichnung: VERBUNDELEMENTE

(57) Abstract: The invention relates to composite elements, which comprise the following layer structure: i) between 2 and 20 mm metal, plastic or wood, ii) between 10 and 300 mm plastic, iii) between 2 and 20 mm metal, plastic or wood. The invention is characterised in that hollow bodies comprising an external diameter of less than 5 mm are contained in layer (ii).

(57) Zusammenfassung: Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen: i) 2 bis 20 mm Metall, Kunststoff oder Holz, ii) 10 bis 300 mm Kunststoff, iii) 2 bis 20 mm Metall, Kunststoff oder Holz dadurch gekennzeichnet, dass in der Schicht (ii) Hohlkörper mit einem äußeren Durchmesser kleiner 5 mm vorliegen.

**BEST AVAILABLE COPY**

## Verbundelemente

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

10 (i) 2 mm bis 20 mm, bevorzugt 2 mm bis 10 mm, besonders bevorzugt 5 mm bis 10 mm Metall, Kunststoff oder Holz, bevorzugt Metall,

(ii) 10 mm bis 300 mm, bevorzugt 10 mm bis 100 mm Kunststoff, bevorzugt Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

15 (iii) 2 mm bis 20 mm, bevorzugt 2 mm bis 10 mm, besonders bevorzugt 5 mm bis 10 mm Metall, Kunststoff oder Holz, bevorzugt Metall,

wobei in der Schicht (ii) Hohlkörper mit einem äußeren Durchmesser kleiner 5 mm, bevorzugt kleiner 500  $\mu\text{m}$  vorliegen.

20

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung derartiger Verbundelemente sowie Schiffe oder Bauwerke enthaltend die erfundungsgemäßen Verbundelemente. Die zu den Schichten (i), (ii) und (iii) dargestellten Längenangaben beziehen sich auf die Dicken der jeweiligen Schichten.

25 Für die Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, Brücken, Dächern oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktions-  
30 teile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metallplatten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehenden Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicher-  
35 heitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca. 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle  
40 durch aufgeschweißte Verstärkungselemente verstärkt. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch die zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich  
45 eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionselemente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die

äußeren Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwischen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

5 Als Ersatz für die Stahlkonstruktionen sind SPS-Elemente (Sandwich-Plate-System) bekannt, die einen Verbund aus Metall und Kunststoff beinhalten. Durch die Haftung des Kunststoffs an den zwei Metallschichten entstehen Verbundelemente mit außerordentlichen Vorteilen gegenüber bekannten Stahl Konstruktionen. Derartige SPS-Elemente sind bekannt aus den Schriften US 6 050 208, US 10 5 778 813, DE-A 198 25 083, DE-A 198 25 085, DE-A 198 25 084, DE-A 198 25 087 und DE-A 198 35 727.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, entsprechende Verbundelemente mit einer verbesserten Temperaturstabilität bei niedrigen und/oder hohen Temperaturen zu entwickeln.

15 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs darge-  
20 stellten Verbundelemente gelöst.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente zeichnen sich im Vergleich zu den bekannten Verbundelementen, bei deren Herstellung beispielsweise der Einsatz von kompakten Mikroglaskugeln bekannt 25 war, durch die folgenden Vorteile aus:

- geringeres Gewicht,  
- Einführung einer Schaumstruktur in die Schicht (ii), ohne dass eine Luftbeladung der Komponenten oder ein Treibmittel-  
30 zusatz notwendig ist,  
- überlegene mechanische Eigenschaften der Schicht (ii), z.B. kleinere Speichermodulwerte bei niedrigen Temperaturen und größere Speichermodulwerte bei hohen Temperaturen.

35 Die Hohlkörper weisen bevorzugt eine Dichte von kleiner 1 g/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup> auf. Als Dichte gilt hierbei die "True-Particle-Density", d.h. der Quotient aus dem Gewicht der Hohlkörper und dem Volumen der Hohlkörper, wenn die Hohlkörper vollständig mit Gas umgeben sind. Die Hohlkörper, bevorzugt 40 Hohlkugeln, besitzen bevorzugt eine durchschnittliche Wandstärke von 5 bis 20 % des Hohlkörperdurchmessers. Die Hohlkörper können auf allgemein bekannten Materialien, beispielsweise Kunststoffen, z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polystyrol oder einen Gemisch daraus, oder mineralischen Materialien, z.B. Ton, 45 Aluminiumsilikat, Glas basieren, bevorzugt jedoch auf Glas. Derartige Hohlkörper sind allgemein bekannt und kommerziell erhält-

lich. Bevorzugt nehmen die Hohlkörper 1 bis 60 %, besonders bevorzugt 10 bis 40 % des Gesamtvolumens, d.h. inklusive der Hohlkörper, der Schicht (ii) ein. Die Hohlkörper können in ihrem Hohlraum Wände oder andere konstruktive Elemente aufweisen. Der Hohlraum der Hohlkörper kann beispielsweise mit Luft, Inertgasen, beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, oder Reaktivgasen, beispielsweise Sauerstoff oder sonstigen bekannten Gasen gefüllt sein, bevorzugt mit Luft, und vollständig oder überwiegend, bevorzugt vollständig von dem eingangs dargestellten Material der Hohlkörper umschlossen sein. Die Form der Hohlkörper kann kugelförmig oder irregulär sein. Die Hohlkörper können im Hohlraum ein Vakuum oder Teilvervakuum aufweisen. Bevorzugt werden als Hohlkörper Mikroglasähnliche Hohlkugeln verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Mikroglasähnlichen Hohlkugeln eine Druckfestigkeit von mindestens 15 bar auf. Beispielsweise können als Mikrohohlglasähnliche Hohlkugeln 3M - Scotchlite® Glass Bubbles oder Q-Cel® der Firma Osthoff-Petrasch oder Fillite der Firma Trelleborg Fillite verwendet werden.

Bei der Schicht (ii) handelt es sich bevorzugt um Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung der Ausgangsstoffe (a) Isocyanat und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann somit bevorzugt derart erfolgen, dass man zur Herstellung von (ii) (a) Isocyanate und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen in Gegenart von Hohlkörpern mit einem äußeren Durchmesser kleiner 500 µm umsetzt. Die Hohlkörper können der Komponente (b) und/oder der Komponente (a) und/oder flüssigen Umsetzungsprodukten von (a) und (b) zugegebene werden. Die Zugabe kann direkt im Mischkopf, beispielsweise der Pumpe, oder auch bereits in den Vorratsbehälter der Ausgangskomponenten (a) und/oder (b) erfolgen. Das Vermischen der Hohlkörper kann sowohl von Hand, beispielsweise mittels eines Handrührers, oder auch mittels bekannter Rührer erfolgen. Es können Hoch- und Niederdruckmaschinen eingesetzt werden, wobei der Mischkopf bevorzugt so modifizieren ist, dass bei den auftretenden Scherkräften die Hohlkörper bei der Verarbeitung nicht zerbrechen. Bei sehr hohen Gehalten an Hohlkörpern und/oder großen Verbundelementen kann ein Bauteil gleichzeitig über 2 oder mehr Mischköpfen bzw. Maschinen befüllt werden.

Als Mischvorrichtung zur Mischung der erfindungsgemäßen Hohlkörper mit (a) und/oder (b) und/oder Umsetzungsprodukten von (a) und (b) ist beispielsweise eine bevorzugt kontinuierlich arbeitenden Vorrichtung, aufgebaut aus

einem Mischtöpf,

einer Zulaufleitung für (a), (b) und/oder einem flüssigen Umsetzungsprodukt von (a) mit (b),

5

einer Zulaufleitung für Mikrohohlkugeln,

einem Rührorgan und

10 einer regelbaren Austrittsöffnung geeignet. Diese bevorzugte Mischvorrichtung kann der Hoch- und/oder Niederdruckmaschine mit dem oder den Mischköpfen vor- oder nachgeschaltet, bevorzugt vorgeschaltet oder auch Teil dieser Maschinen sein.

15 Als Mischtöpf können übliche Reaktionsgefäß, beispielsweise aus Stahl, Glas oder Kunststoff, wie z.B. Epoxyharz, dienen. Bevorzugt ist der Mischtöpf trichterförmig aufgebaut, wobei die Austrittsöffnung sich am Trichterhals befindet. Bevorzugt wird dieser Trichter vertikal angeordnet. Die Größe des Mischtöpfes 20 hängt von dem Maßstab ab, in dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden soll, im allgemeinen kann der Mischtöpf vom Mikromaßstab, d.h. beispielsweise umfassend ein Volumen von einigen  $\text{cm}^3$ , bis zum Makromaßstab, d.h. umfassend ein Volumen bis zu einigen  $\text{m}^3$ , betrieben werden. An den Mischtöpf führen die Zuläufe. 25 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mengen an Zulauf getrennt voneinander regelbar. Die Dosierung des Zulaufs an reaktiven Rohstoffen zur Herstellung von (ii) kann beispielsweise durch eine bekannte PUR-Dosiermaschine erfolgen, die Dosierung des Zulaufs an Mikrohohlkugeln kann beispielsweise durch ein 30 Schneckendosiergerät erfolgen.

Die Mischvorrichtung ist bevorzugt mit einem Rührorgan ausgestattet. Dieses Rührorgan sorgt einerseits für die Vermischung, andererseits für einen konstanten Transport des Gemisches innerhalb des Mischtöpfes von den Zuläufen zu der Austrittsöffnung. 35 Hierfür sind im allgemeinen übliche Rührer, wie beispielsweise Scheibenrührer oder Flügelrührer geeignet. Bevorzugt ist, dass das Rührorgan so justiert wird, dass das Rühren totraumfrei erfolgt. Unterschiedliche Rührergrößen und -geometrien ermöglichen eine 40 optimale Anpassung an die für unterschiedliche Viskositäten und Durchsätze erforderlichen Mischanforderungen. Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Rührorgan so justiert und mit einer Geschwindigkeit betrieben wird, so dass möglichst keine Beschädigung der Mikrohohlkugeln auftritt. Üblicherweise wird mit einer Rührgeschwindigkeit von 100 bis 5000 Upm, bevorzugt von 500 bis 1500 Upm, besonders bevorzugt von 700 bis 1000 Upm gearbeitet. 45 Werden beispielsweise Mikrohohlglaskugeln verwendet, so liegt im

allgemeinen der Anteil an beschädigten Mikrohohlglastkugeln nach der Einarbeitung unter 40 Gew.%, bevorzugt unter 10 Gew.%, mehr bevorzugt unter 5 Gew.%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.% und insbesondere unter 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der verwendeten Mikrohohlglastkugeln. Der Anteil kann gegebenenfalls je nach Dichte der eingesetzten Hohlkugeln variieren. Der Austritt des Ausgangsmaterials enthaltend die erfindungsgemäßen Hohlkörper zur Herstellung von (ii) erfolgt an der Austrittsöffnung. Die Austrittsöffnung ist bevorzugt regelbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Regelung durch einen kegelförmigen Verschluss, der in vertikaler Richtung zur Austrittsöffnung bewegt werden kann. Durch komplettes Absenken des Kegels kann die Austrittsöffnung ganz verschlossen werden, durch weites Anheben kann sie ganz geöffnet werden. Auf diesem Weg ist eine Dosierung des austretenden Produkts möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform ist dieser kegelförmige Verschluss am Rührorgan integriert. Andere Regelvorrichtungen, die den gewünschten Steuerungseffekt bewirken, sind jedoch auch möglich. Durch entsprechende Dosierung der Zuläufe und des Ablaufs an Produkt kann die durchschnittliche Verweildauer in der Mischvorrichtung geregelt werden. Im allgemeinen beträgt diese zwischen 0,1 und 10 Minuten, bevorzugt zwischen 0,1 und 1 Minuten. Es ist ferner vorteilhaft, die Umsetzung und die Vermischung so zu steuern, dass das unmittelbar an der Austrittsöffnung austretende Gemisch eine Viskosität von 1000 bis 30.000 mPas aufweist, wobei die Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) mit einem Rotationsviskosimeter mit Kegel-Platte Geometrie bestimmt wird. Als Parameter für eine optimale Verweilzeit im Mischtöpf kann auch die permanente Erfassung der Auslauftemperatur dienen. Eine Auslauftemperatur von 20 °C bis 100 °C, bevorzugt 20 °C bis 80 °C, besonders bevorzugt 20 °C bis 50 °C, sichert eine ausreichende "offene Zeit" (bis das Material fest ist) und verhindert eine zu starke exotherme Reaktion, was ein "Festwerden" des Polyurethans bereits im Mischtöpf zur Folge haben und damit den Abbruch des Herstellungsprozesses nach sich ziehen würde. Die Steuerung des Prozesses ist auf diese Weise ohne erheblichen technischen Aufwand für den Fachmann durchführbar.

Ansonsten ist zur Herstellung der Verbundelemente unabhängig von den Hohlkörpern beispielhaft folgendes auszuführen:

Die Ausgangsstoffe zur Herstellung von (ii) werden bevorzugt in flüssigem Zustand in den Raum zwischen (i) und (iii) gefüllt, wobei bevorzugt während dieses Füllvorgangs ein Unterdruck in dem zu füllenden Raum zwischen (i) und (iii) erzeugt wird. Dies bietet den Vorteil, dass die Flüssigkeit in den Raum "gesaugt" und auch kleine Hohlräume mit der Flüssigkeit ausgefüllt werden.

Bevorzugt beträgt der Unterdruck in dem zu befüllenden Raum 0,2 bar bis 0,8 bar, d.h. der Druck in der zu befüllenden Form ist 0,8 bis 0,2 bar niedriger als der Umgebungsluftdruck. Der Unterdruck, der beispielsweise durch allgemein bekannte Vakuumpumpen 5 erzeugt werden kann, wird bevorzugt dadurch erreicht, daß (i) und/oder (iii) zusätzlich zu der oder den Öffnungen (iv) in (i) und/oder (iii), über die die Ausgangsstoffe zur Herstellung von (ii) eingetragen werden, über mindestens eine weitere Öffnung (v) verfügen, über die der Unterdruck angelegt wird. Bevorzugt wird 10 zwischen einer Vakuumpumpe, die den Unterdruck erzeugt, und der Öffnung (v) in (i) ein Schlauch zwischengeschaltet. Dieser Schlauch kann beispielsweise an (i) gepresst oder verklebt werden. Die Mengen an Ausgangsstoffen zur Herstellung von (ii) sind nur schwierig so zu bemessen, dass gerade der zu befüllende Raum 15 (R) gefüllt wird, aber ein Überlaufen verhindert wird. Deshalb wird bevorzugt eine größere Menge an Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) gegeben, als dieser aufnehmen kann. Der resultierende Überlauf wird bevorzugt über Öffnungen (v) abgeführt. Sobald der Raum zwischen (i) und 20 (iii) mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) vollständig gefüllt ist, kann anhand eines Anstiegs der Flüssigkeit im Schlauch, der bevorzugt transparent ist, die Befüllung beendet und die Öffnungen (iv) und (v) verschlossen werden. Das Verschließen der Öffnungen kann beispielsweise mit einem Kunststoff 25 - oder Metallpfropfen bevorzugt mit einem Schraubverschluss, der sich entweder im Überlaufgefäß oder bevorzugt zwischen Überlaufgefäß und (i) und/oder (iii) befindet, erfolgen. Die Öffnungen (iv) bleiben bevorzugt bis zum Ende des Aushärtevorgangs der Mischung (a) und (b) durch den fixierten Mischkopf verschlossen. 30 Bevorzugt weist der zu befüllende Raum zwischen (i) und (iii) lediglich die Öffnungen (iv) und (v) auf, wobei sich an (iv) das Ausflussende, bevorzugt Mischkopf befindet und an (v) der Unterdruck angelegt wird. Da nach dieser bevorzugten Ausführungsform keine Luft in den zu befüllenden Raum gelangen kann, ist es möglich 35 einen Unterdruck zu erzeugen.

Üblicherweise weisen die Schichten (i) und (iii) keine Merkmale auf, die zu einer Befestigung eines Ausflussendes zur Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) mit Flüssigkeiten dienen können. Bei dem Ausdruck "Ausflussende" kann es sich um übliche Einrichtungen handeln, mit Hilfe derer Flüssigkeiten abgefüllt werden, beispielsweise Tankstutzen, Schlauchenden, Mischköpfe, 40 Statikmischer oder ähnliches. Bevorzugt handelt es sich bei dem Ausflussende um einen Mischkopf. Derartige Mischköpfe sind allgemein bekannt und beispielsweise in Zusammenhang mit üblichen Dosiereinrichtungen für Polyurethansysteme kommerziell erhältlich. Die Befestigung des Ausflussendes, bevorzugt des Mischkopfes 45

kann bevorzugt derart erfolgen, dass das Ausflußende der Förde-reinrichtung oder eine Halterung für das Ausflussende der Förde-reinrichtung an mindestens drei Stellen, bevorzugt drei bis sechs Stellen, besonders bevorzugt vier oder fünf Stellen mit der 5 Schicht (i) verschraubt wird. Bevorzugt wird die Flüssigkeit durch mindestens eine Öffnung (iv) in (i) und/oder (iii) in den Raum zwischen (i) und (iii) gefüllt. Bevorzugt kann man zur Befestigung beispielsweise eines Mischkopfes Bolzen mit einem Gewinde, die zur Befestigung des Mischkopfes oder einer Halterung 10 für den Mischkopf dienen, in die Schicht (i) schießen. Diese Bolzen können bevorzugt an der vom Gewinde abgewandten Seite spitz zulaufen, um sie einfacher in die Schicht (i) einbringen zu können. Die Bolzen weisen bevorzugt einen Durchmesser von 6 mm bis 20 mm und eine Länge von 8 mm bis 42 mm auf. Das Gewinde, das 15 nach der Fixierung der Bolzen nach außen gerichtet ist, d.h. auf der Seite von (i), die von (iii) abgewandt ist, hat bevorzugt eine Länge von 4 mm bis 30 mm. Das Einbringen der Bolzen erfolgt beispielsweise durch Schiessen mit einem Bolzenschubwerkzeug, das kommerziell z.B. bei der Firma Hilti erhältlich ist. Bevor- 20 zugt weist (i) somit Gewinde auf, mit Hilfe derer das Ausflus-sende an der Öffnung (iv), durch die die Flüssigkeit eingefüllt wird, mit (i) verschraubt wird. Bevorzugt kann man zur Verbesse-rung der Dichtung zwischen dem Ausflußende und der Schicht (i) zwischen der Schicht (i) und dem Mischkopf einen O-Ring aus einem 25 elastischen Material fixieren. Derartige O-Ringe sind allgemein bekannt und können in ihren Abmessungen auf den Durchmesser der Öffnung (iv) und den Mischkopf abgestimmt werden. Bevorzugt fi-xiert man den Mischkopf somit dicht an der Öffnung (iv) in (i) oder (iii), durch die die Eintragung der Ausgangsstoffe erfolgt.

30 Besonders bevorzugt befestigt man nicht direkt das Ausflußende mit der Schicht (i), sondern fixiert das Ausflußende an einer Halterung, die mit (i) verschraubt wird. Bei dieser Halterung, die aus üblichen Materialien, beispielsweise Kunststoffen, Holz 35 oder bevorzugt üblichen Metallen bestehen kann, handelt es sich bevorzugt um eine Konstruktion, die über Bohrungen verfügt, durch die die auf (i) fixierten Gewinde geführt und beispielsweise mittels entsprechender Muttern befestigt werden. Außerdem weist die Halterung Befestigungselemente für das Ausflussende auf, 40 beispielsweise Steckverbindungen, Schraubverbindungen oder Kan-ten, mit denen das Ausflussende durch elastische Bänder mit der Halterung verspannt werden kann. Besonders bevorzugt wird das Ausflussende an mindestens drei Punkten mit der Halterung befest-igt, um ein Verkanten zu vermeiden. Bevorzugt wird man somit eine 45 Halterung an mindestens drei Gewinden, die an (i) befestigt sind, verschrauben und an dieser Halterung den Mischkopf fixieren. Die

Bolzen können nach Fertigstellung der Verbundelemente beispielsweise an der Oberfläche von (i) abgesägt werden.

Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) kann mit üblichen 5 Fördereinrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt werden, beispielsweise mit Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise Niederdruckmaschinen. Bevorzugt erfolgt das Befüllen mit einer Niederdruckmaschine (z.B. der Firma Cannon) über einen oder mehrere, bevorzugt einen Mischkopf, in dem die Ausgangs- 10 komponenten vermischt werden, in einem einzigen Arbeitsschritt, bevorzugt Injektionsvorgang. In einem einzigen Injektionsvorgang bedeutet, dass die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) beispielsweise mit den Ausgangsstoffen zur Herstellung von (ii) vor der vollständigen Befüllung nicht unterbrochen wird. Die 15 Ausgangsstoffe werden somit bevorzugt in einem einzigen Schuss unter Druck in den Raum zwischen (i) und (iii) gegeben. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich bei der Flüssigkeit um eine reaktive Mischung handelt, die mit der Reaktion aushärtet. Bevorzugt trägt man somit die Ausgangsstoffe mittels einer Hochdruckappara- 20 tur über einen oder mehrere, bevorzugt einen Mischkopf ein. Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizontaler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

25 Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Kunststoff-, Holz- oder bevorzugt Metallplatten, beispielsweise Eisen-, Stahl-, Kupfer- und/oder Aluminium-platten, mit den erfindungsgemäßen Dicken eingesetzt werden.

30 Sowohl (i) als auch (ii) können beschichtet, beispielsweise gründiert, geprimert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschichtet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet und besonders bevorzugt beispielsweise durch übli- 35 ches Sandstrahlen gereinigt eingesetzt.

Bevorzugt kann man den zu befüllenden Raum trocknen. Dies bietet den Vorteil, dass insbesondere zu befüllende flüssige Komponenten, die gegenüber Wasser reaktiv sind, beispielsweise Iso- 40 cyanate, nicht in unerwünschten Nebenreaktion abreagieren. Das Trocknen, das bevorzugt direkt vor dem Befüllen stattfindet, kann beispielsweise mittels heißer Luft oder mittels Pressluft erfolgen. Des weiteren kann man den zu befüllenden Raum zwischen (i) und (iii) durch eine Erwärmung von (i) und/oder (iii) auf eine 45 Temperatur von 20 bis 150 °C für eine Dauer von 10 min bis 180 min trocknen. Bevorzugt kann man den zu befüllenden Raum zwischen (i) und (iii) durch ein Gebläse trocknen, das Luft durch Öffnungen

(iv) und (v) in (i) und/oder (iii) durch den zu befüllenden Raum zwischen (i) und (iii) leitet.

Bevorzugt handelt es sich bei den Öffnungen (iv) und (v) um Bohrungen in (i) und/oder (iii) mit einem Durchmesser von 0,5 bis 5,0 cm in (i) und/oder (iii).

Der Raum, der zwischen (i) und (iii) mit den Ausgangsstoffen zur Herstellung von (ii) gefüllt wird, muss nicht den ganzen Raum zwischen (i) und (iii) darstellen. Sowohl (i) als auch (iii) können an den Rändern über (ii) überstehen, d.h. nur in einem Teilbereich von (i) und (iii) erfolgt eine Bindung von (i) über (ii) an (iii). Beispielsweise kann der Raum zwischen (i) und (iii) vor der Befüllung mit den Ausgangsstoffen derart abgedichtet werden, dass sich die Dichtung innerhalb des von (i) und (iii) umschlossenen Raumes befindet und Ränder von (i) und/oder (iii) überstehen.

Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volumens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung bevorzugt derart gewählt, dass der zu befüllende Raum innerhalb von 0,5 bis 20 min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann. Bevorzugt handelt es sich um Hochdruck- oder besonders bevorzugt Niederdruckmaschinen, bevorzugt mit exzentrischen Schneckenpumpen, wobei bevorzugt der Vorratsbehälter mit Rührwerk und bevorzugt temperierbar ausgestaltet ist und bevorzugt ein Kreislauf Vorratsbehälter-Mischkopf-Vorratsbehälter vorliegt, wobei bevorzugt die Austragsleistung 0,1 bis 3,0 kg/sec beträgt.

Bei der Entwicklung geeigneter Herstellungsverfahren wurde festgestellt, dass ein unkontrolliertes Herauslaufen von flüssigen Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) kaum als Fehler zu beheben ist. Aufgrund der limitierten Menge pro Schuss führt ein unkontrollierter Verlust an Ausgangsmaterial zur Herstellung von (ii) zu einer unvollständigen Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii). Aufgrund der schnellen Reaktion und der sehr guten Haftung von (ii) an (i) und (iii) entstehen durch eine unvollständige Befüllung weite Bereiche im Verbundelement, die kein (ii) enthalten und auch nicht mehr mit Ausgangskomponenten aufgefüllt werden können. Derartige Verbundelemente müssen leider verworfen werden.

Um ein Verlust an Ausgangskomponenten zu verhindern, hat es sich daher als vorteilhaft erwiesen, die zu befüllende Form sehr genau auf ihre Dichtigkeit zu überprüfen. Üblicherweise werden die

Schichten (i) und (iii) in geeigneter Anordnung, beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird üblicherweise so gewählt, daß der Raum (R) zwischen (i) und (iii) eine Dicke von 10 bis 300 mm aufweist. Die Fixierung von (i) und (iii) kann 5 beispielsweise durch Abstandshalter z.B. in einer Form oder geeigneten Halterung erfolgen. Die Ränder des Zwischenraumes werden üblicherweise derart abgedichtet, dass der Raum zwischen (i) und (iii) zwar mit der Flüssigkeit bzw. den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) vollständig gefüllt werden kann, ein Heraus- 10 fließen dieser Ausgangskomponenten vor der vollständigen Befüllung aber verhindert wird. Das Abdichten kann mit üblichen Kunststoff-, Papier- oder Metallfolien und/oder -platten, die beispielsweise verklebt, verschweißt oder angepresst werden und die gegebenenfalls auch als Abstandshalter dienen können, erfol- 15 gen. Dieses bevorzugte Abdichten bezieht sich nicht auf die bevorzugten Öffnungen (iv) und (v), die eingangs dargestellt wurden.

Die Überprüfung der Dichtigkeit von (R) vor der Befüllung mit den 20 Ausgangskomponenten erfolgt bevorzugt durch Druckdifferenzmessung. Unter dem Ausdruck Druckdifferenzmessung ist zu verstehen, dass man versucht, eine Druckdifferenz zwischen dem Raum (R) und der äußeren Umgebung über einen bestimmten Zeitraum aufzubauen, beispielsweise indem man versucht, in (R) einen Unter- oder Über- 25 druck im Verhältnis zur äußeren Umgebung zu erreichen. Dies kann durch übliche Vakuumpumpen oder allgemein bekannte Kompressoren, die Luft oder Gas in den Raum (R) pumpen, erreicht werden. Kann ein stabiler Über- oder Unterdruck in (R) erzeugt werden, so deutet dies auf eine ausreichend dichte Kavität hin, die mit den 30 Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann. Dabei ist bevorzugt zu beachten, dass man die Öffnungen (iv) bzw. (v), die man zum Befüllen von (R) mit den Ausgangskomponenten bzw. als Entlüftungsöffnungen bzw. als Überlauföffnungen zum Aus- tritt von überschüssigen Ausgangskomponenten vorsieht, ebenfalls 35 vorübergehend abdichtet. Dabei kann gegebenenfalls mindestens eine dieser Öffnungen dazu dienen, Vakuumpumpe oder Kompressor an (R) anzuschließen.

Die zu befüllende Form besteht bevorzugt aus den angegebenen 40 Schichten (i) und (iii) sowie (vi), die bevorzugt parallel angeordnet sind, sowie bevorzugt aus Abdichtungen zwischen den Schichten (i) und (iii), die ein Herauslaufen der Flüssigkeit beim Einfüllen verhindern. Die Schicht (ii) ist somit bevorzugt haftend zwischen den Schichten (i) und (iii) angeordnet.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente können bevorzugt derart hergestellt werden, dass man ein flächige Gebilde (vi) im wesentlichen parallel, bevorzugt parallel, in einem Abstand von 5 mm bis 150 mm, bevorzugt 15 mm bis 50 mm, besonders bevorzugt 15 mm bis 30 mm, zu der Schicht (i) fixiert, die Schicht (iii) im wesentlichen parallel zu (i) und (vi) fixiert, den mit (ii) auszufüllenden Raum mit Ausnahme von Öffnungen, beispielsweise den in dieser Schrift beschriebenen Öffnungen (iv) und (v), die zum Befüllen benötigt werden, abdichtet und anschließend den auszufüllenden Raum mit den Ausgangsstoffen zur Herstellung von (ii) füllt. Die Fixierung von (vi) mit (i) kann bei horizontaler Ausrichtung von (i) beispielsweise derart erfolgen, dass man Spacer, beispielsweise Holz-, Kunststoff- oder Metallblöcke mit geeigneter Höhe auf die Schicht (i) bringt und auf diese Spacer das Gebilde (vi) legt. Anschließend kann die Schicht (iii) in geeigneter Entfernung, d.h. bei geeigneter Schichtdicke von (ii), bevorzugt parallel zu (i) und (vi) fixiert werden, beispielsweise indem man an den Rändern des Raumes, den (ii) einnehmen soll, Metallplatten an (i) fixiert, beispielsweise schweißt, bevorzugt senkrecht zu (i), und auf diese Metallplatten, die den seitlichen Rand von (ii) begrenzen und abschließen, die Schicht (iii) fixiert, beispielsweise verschweißt. Die Ausgangsstoffe werden bevorzugt kontinuierlich ohne Unterbrechung in einem einzigen Arbeitsschritt in den zu befüllenden Raum zwischen (i) und (iii) eingetragen, besonders bevorzugt wird man die Ausgangsstoffe mittels einer Hochdruckapparatur über einen oder mehrere Mischköpfe eintragen, beispielsweise einfüllen.

Bevorzugt enthält die Flüssigkeit zur Herstellung von (ii) (a) Isocyanate und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen. Die Schicht (ii) stellt somit bevorzugt Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte dar. In dieser Schrift sind unter den Ausdrücken "Ausgangsstoffe" oder "Ausgangskomponenten" insbesondere (a) Isocyanate und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen zu verstehen, aber gegebenenfalls, soweit sie zum Einsatz kommen, auch (c) Gase, (d) Katalysatoren, (e) Hilfsmittel und/oder (f) Treibmittel.

Die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschncke erfolgen. Die Reaktionstemperatur, d.h. die Temperatur, bei die Umsetzung erfolgt, beträgt in Abhängigkeit

von der Materialdicke üblicherweise > 20 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C.

Die Schicht (ii) der erfindungsgemäß hergestellten Verbund-  
5 elemente weist bevorzugt ein Elastizitätsmodul von >275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C (nach DIN 53457), eine Adhäsion zu (i) und (iii) von >4 MPa (nach DIN 53530), eine Dehnung von >30% im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von >20 MPa (nach DIN 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421) auf. Die Dichte der Schicht (ii), d.h. inklusive der erfindungsgemäßen Hohlkörper, beträgt bevorzugt 350 kg/m<sup>3</sup> bis 1200 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 10 650 kg/m<sup>3</sup> bis 1000 kg/m<sup>3</sup>.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man derart durchführen, dass man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii), üblicherweise Polyurethane, die gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegen-  
20 über Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln (f), 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c), (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmittel herstellt, wobei bevorzugt (ii) an (i) und (iii) haftet. Die Herstellung  
25 derartiger Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) ist vielfach beschrieben worden.

Die Oberflächen von (i) und (iii) können vor der Herstellung der Verbundelemente zur Reinigung und Erhöhung der Oberflächenrauhigkeit mit Sand oder Stahlkugeln bevorzugt mit Korund oder Eisenkies gestrahlt werden. Dieses Strahlen kann nach den üblichen Verfahren erfolgen, bei denen das Strahlgut beispielsweise unter hohem Druck auf die Oberflächen auftrifft. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

35 Diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die nach der Umsetzung von (a) mit (b) in Kontakt mit (ii) stehen, führt zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii). Das Strahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) durchgeführt. Die Oberflächen von (i) und (iii), an die (ii) haften soll, sind bevorzugt frei von anorganischen und/oder organischen Stoffen, die eine Haftung vermindern, beispielsweise Staub, Schmutz, Ölen und Fetten oder allgemein als Formtrennmitteln bekannten Stoffen.

Die Ausgangsstoffe (a), (b), (c), (d), (e) und (f) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:

5 Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder isocyanuriert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft 10 nannt: Alkylen-diisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetra-methylendiisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexa-methylendiisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder 15 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat 20 (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate 25 in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolyme-thylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens eines der MDI-Isomere.

30 Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen und üblicherweise ein 35 Molekargewicht von 60 bis 10000 g/mol aufweisen, z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polymerpolyole, Polyetherpolyalkohole, Polyesterpolyalkohole, Polythioether-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese Verbindungen weisen üblicherweise eine 40 Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht von 400 bis 8000 auf und sind dem Fachmann allgemein bekannt.

45 Beispielsweise kommen Polyetherpolyalkohole in Frage, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw.

2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, Sorbitol, Ethylendiamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethylamino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin eingesetzt werden.

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluss der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Als Polymerpolyole, einer speziellen Klasse der Polyetherpolyole, können allgemein aus der Polyurethanchemie bekannte Verbindungen eingesetzt werden, bevorzugt Styrol-Acrylnitril-Pfropfpolyole.

Gerade der Einsatz von Polymerpolyolen kann den Schrumpf des Polyisocyanat-Polyadditionsproduktes, beispielsweise des Polyurethans deutlich vermindern und somit zu einer verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii) führen. Gegebenenfalls können als weiteren Maßnahmen, den Schrumpf zu verringern, bevorzugt Treibmittel (f) und/oder Gase (c) eingesetzt werden.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden bevorzugt unter Verwendung von Polyetherpolyalkoholen als Komponente (b) zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt, zweckmäßigerweise solche

mit einer mittleren Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,5 bis 8, bevorzugt 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000.

5 Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vor-  
teile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Poly-  
additionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund  
der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpo-  
lyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist ins-  
10 besondere bei einem Einsatz im Schiffbau vorteilhaft. Die gerin-  
gere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmi-  
schung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyal-  
kohle ermöglicht eine schnellere und einfachere Befüllung des  
Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Her-  
15 stellung der Verbundelemente. Aufgrund der erheblichen Abmessun-  
gen insbesondere von Konstruktionsteilen im Schiffbau sind  
niedrigviskose Flüssigkeiten von erheblichem Vorteil.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des wei-  
20 teren zusätzlich zu den genannten Verbindungen mit einem üblichen  
Molekulargewicht von 400 bis 8000 gegebenenfalls Diole und/oder  
Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Ketten-  
verlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungs-  
gemäßem Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mecha-  
25 nischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der Zu-  
satz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder ge-  
gebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die  
Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugs-  
weise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen  
30 beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder  
araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlen-  
stoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decan-  
diol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol,  
Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6  
35 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-,  
1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan,  
niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Ba-  
sis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten  
40 Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle und/oder Diamine wie  
z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluene-  
diamin.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten  
Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen da-  
45 von Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer  
Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%,

bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

Außerdem können als (b) aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des Härtingsverlaufes bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenylessigsäure, 10 Phthalsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

15 Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die Verbindungen (b), wie auch die anderen Komponenten zur Herstellung von (ii), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

Als Komponente (c) zur Herstellung von (ii) können allgemein be-25 kannte Verbindungen eingesetzt werden, die einen Siedepunkt bei einem Druck von 1 bar von kleiner (d.h. bei niedrigeren Temperaturen als) -50°C aufweisen, beispielsweise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon. Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt gegenüber der Komponente (a), 30 besonders bevorzugt gegenüber den Komponenten (a) und (b) inert, d.h. eine Reaktivität des Gases gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Einsatz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen. Während übliche Treibmittel (f) flüssig eingesetzt werden (oder im Falle der gasförmigen physikalischen Treibmittel in der Polyol-Komponente bis zu einem geringen Prozentsatz löslich sind) und während der Umsetzung entweder aufgrund der Wärmeentwicklung verdampfen oder aber im Falle des Wassers aufgrund der Reaktion mit den Isocyanatgruppen gasförmiges Kohlendioxid entwickeln, wird in der vorliegenden Erfindung die Komponente (c) bevorzugt bereits gasförmig als Aerosol beispielsweise in der Polyolkomponente eingesetzt.

45 Als Katalysatoren (d) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wo-

bei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende 5 Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-hexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, 10 Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminothylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolamin- 15 verbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutyl- 20 zinndilaurat und/oder Dibutylidilaurylzinnmercaptid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalosalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH- 25 Gruppen.

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (d) durchzuführen, um die Reaktion zu be- 30 schleunigen.

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadid- 35 tionsprodukte (ii) können gegebenenfalls (e) Hilfsmittel einverlebt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische, bakteriostatisch wirkende Substanzen und Schaumstabilisatoren.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Be- 40 tracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Struktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. 45 ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfon-

säure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

5

Geeignete Flammeschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat,

10 Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäure-diethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammeschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammeschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid,

15 Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammeschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenen-

20 falls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammeschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven

25 Verbindungen, zu verwenden.

Als Füllstoffe, die gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Hohlkörpern eingesetzt werden können, sind beispielsweise die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen 30 Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus 35 Baryumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und

organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfsmittel ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikroglaskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, dass das Eintragen der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von < 0,5 mm auf.

Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyol-komponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit den Verbund des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

Bevorzugt werden zur Herstellung von (ii) als (e) übliche Schaumstabilisatoren eingesetzt, die kommerziell erhältlich und dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise allgemein bekannte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymeren, z.B. Tegostab 2219 der Firma Goldschmidt. Der Anteil an diesen Schaumstabilisatoren bei der Herstellung von (ii) beträgt bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (b), (e) und gegebenenfalls (d). Der Einsatz dieser Schaumstabilisatoren bewirkt, dass die Komponente (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) stabilisiert wird.

Als Treibmittel (f) können aus der Polyurethanchemie allgemein bekannte Treibmittel eingesetzt werden, beispielsweise physikalische und/oder chemische Treibmittel. Derartige physikalische Treibmittel weisen im allgemeinen einen Siedepunkt bei einem Druck von 1 bar von größer (d.h. bei höheren Temperaturen als) -50°C auf. Beispiele für physikalische Treibmittel sind z.B. FCKW, HFCKW, HFKW, aliphatische Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, jeweils beispielsweise mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Gemische dieser Stoffe, beispielsweise Trichlormethan (Siedepunkt 24°C), Chlordifluormethan (Siedepunkt

-40.8°C), Dichlorfluorethan (Siedepunkt 32°C), Chlordifluorethan (Siedepunkt -9.2°C), Dichlortrifluorethan (Siedepunkt 27.1°C), Tetrafluorethan (Siedepunkt -26.5°C), Hexafluorbutan (Siedepunkt 24.6°C), iso-Pantan (Siedepunkt 28°C), n-Pantan (Siedepunkt 36°C),  
5 Cyclopantan (Siedepunkt 49°C).

Als chemische Treibmittel, d.h. Treibmittel die aufgrund einer Reaktion, beispielsweise mit Isocyanatgruppen, gasförmige Produkte bilden, kommen beispielsweise Wasser, Hydratwasser haltige  
10 Verbindungen, Carbonsäuren, tert.-Alkohole, z.B. t-Butanol, Carbamate, beispielsweise die in der Schrift EP-A 1000955, insbesondere auf Seite 2, Zeilen 5 bis 31 sowie Seite 3, Zeilen 21 bis 42 beschrieben Carbamate, Carbonate, z.B. Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Guanidincarbamat in  
15 Betracht.

Bevorzugt werden als Treibmittel (f) Wasser und/oder Carbamate eingesetzt.

20 Bevorzugt werden die Treibmittel (f) in einer Menge eingesetzt, die ausreicht, um die bevorzugte Dichte von (ii) von 350 bis 1200 kg/m<sup>3</sup> zu erhalten. Dies kann mit einfachen Routineexperimenten, die dem Fachmann allgemein geläufig sind, ermittelt werden. Besonders bevorzugt werden die Treibmittel (f) in einer Menge von  
25 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, eingesetzt.

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der  
30 zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d), (e) und/oder (f).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten  
35 reaktiven Verbindungen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) und gegebenenfalls (f) 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1  
40 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.

5 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Treibmittel (f) und gegebenenfalls die Katalysatoren (d) und/oder Hilfsmittel (e) 10 in der Komponente (A) (Polyolkomponente) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate (a) zu verwenden.

Die Komponente (c) kann der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) 15 und gegebenenfalls (f), (d) und/oder (e) zugeführt werden, und/ oder den einzelnen, bereits beschriebenen Komponenten (a), (b), (A) und/oder (B). Die Komponente, die mit (c) gemischt wird, liegt üblicherweise flüssig vor. Bevorzugt werden die Komponenten in die Komponente (b) gemischt.

20 Das Mischen der entsprechenden Komponente mit (c) kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann (c) durch allgemein bekannte Beladungseinrichtungen, beispielsweise Luftbeladungseinrichtungen, bevorzugt unter Druck, beispielsweise 25 aus einem Druckbehälter oder durch einen Kompressor komprimiert, z.B. durch eine Düse der entsprechenden Komponente zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine weitgehende Durchmischung der entsprechenden Komponenten mit (c), so daß Gasblasen von (c) in der üblicherweise flüssigen Komponente bevorzugt eine Größe von 30 0,0001 bis 10, besonders bevorzugt 0,0001 bis 1 mm aufweisen.

Der Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) kann in der Rücklaufleitung der Hochdruckmaschine mit allgemein bekannten Messgeräten über die Dichte der Reaktionsmischung 35 bestimmt werden. Die Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung kann über eine Kontrolleinheit bevorzugt automatisch auf der Grundlage dieser Dichte reguliert werden. Die Komponentendichte kann während der üblichen Zirkulation des Materials in der Maschine auch bei sehr niedriger Zirkulationsgeschwindigkeit online bestimmt 40 und reguliert werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente finden Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise 45 als Konstruktionsteile im Schiffsbau, z.B. in Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffsdoppelrümpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderraumabdeckungen, Laderraumtrennwänden, Lade-

klappen oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen  
5 Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan-  
und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicher-  
weise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige be-  
kannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise ge-  
ringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten An-  
10wendungsbereiche geeignet.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen bevorzugt eine  
Breite von 0,2 m bis 5 m, bevorzugt 0,5 bis 3 m, und eine Länge  
von 0,5 m bis 10 m, bevorzugt 1 m bis 5 m, auf.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

5

- (i) 2 bis 20 mm Metall, Kunststoff oder Holz
- (ii) 10 bis 300 mm Kunststoff,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall, Kunststoff oder Holz

10 dadurch gekennzeichnet, dass in der Schicht (ii) Hohlkörper mit einem äußerem Durchmesser kleiner 5 mm vorliegen.

15 2. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper eine Dichte von kleiner 1 g/cm<sup>3</sup> aufweisen.

20 3. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper eine durchschnittliche Wandstärke von 5 bis 20 % des Hohlkörperdurchmessers besitzen.

25 4. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper auf Glas, Aluminiumsilikat oder Keramik basieren.

30 5. Verbundelement gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper 1 bis 60 % des Gesamtvolumens der Schicht (ii) einnehmen.

35 6. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von (ii) (a) Isocyanate und (b) gegenüber Iso-cyanaten reaktive Verbindungen in Gegenart von Hohlkörpern mit einem äußerem Durchmesser kleiner 500 µm umsetzt.

40 7. Schiffe oder Bauwerke enthaltend Verbundelemente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

45

Verbundelemente

Zusammenfassung

5

Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

(i) 2 bis 20 mm Metall, Kunststoff oder Holz

(ii) 10 bis 300 mm Kunststoff,

10 (iii) 2 bis 20 mm Metall, Kunststoff oder Holz

dadurch gekennzeichnet, dass in der Schicht (ii) Hohlkörper mit  
einem äußerem Durchmesser kleiner 5 mm vorliegen.

15

20

25

30

35

40

45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 03/02844

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 B32B15/08 B32B27/40 E04C2/292 E04C2/296 B29C33/00  
 B29C39/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B32B E04C B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 19 47 517 A (BAYER AG) 25 March 1971 (1971-03-25) page 2, paragraph 3 -page 3, paragraph 1; example 1 page 7, paragraph 1	1-3, 5
Y		7
Y	WO 90 05633 A (CHEMICAL & POLYMER TECHNOLOGY ;SOBOLEV IGOR (US)) 31 May 1990 (1990-05-31) page 47; example IV	1-6
Y	GB 2 120 167 A (BELDALE INVESTMENTS LTD) 30 November 1983 (1983-11-30) figure 1	1-6
	---	-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents:

- A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E\* earlier document but published on or after the international filing date
- L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

• T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

• X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

• Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

• &\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 July 2003

Date of mailing of the international search report

09/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schweissguth, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02844

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 77 27 940 U (BUCH UND KÖLZER OHG HILDEN) 13 April 1978 (1978-04-13) page 1, paragraph 1 -page 2, paragraph 1; claim 1	1-6
Y	GB 2 066 156 A (UNITEX LTD) 8 July 1981 (1981-07-08) claim 1	1-6
Y	GB 2 000 725 A (COPENCRAFT AS) 17 January 1979 (1979-01-17) page 3, line 12-15; figure 1	1-6
Y	EP 0 421 222 A (MOBAY CORP) 10 April 1991 (1991-04-10) abstract	1-6
A	US 3 864 201 A (SUSUKI RINNO SUKE ET AL) 4 February 1975 (1975-02-04) figures 8,9	1-7
Y	US 3 696 452 A (ZIEGLER EARL E) 10 October 1972 (1972-10-10) figure 1	7
A	WO 96 04132 A (ISORCA CORP) 15 February 1996 (1996-02-15) page 8, paragraph 2 page 12, paragraph 2	1-7
A	US 5 888 642 A (PHILIPPS THOMAS E ET AL) 30 March 1999 (1999-03-30) page 7, paragraph 5; figure 5	1-7
A	US 5 773 121 A (PHILIPPS THOMAS E ET AL) 30 June 1998 (1998-06-30) figure 5	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02844

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 1947517	A	25-03-1971	DE	1947517 A1	25-03-1971
WO 9005633	A	31-05-1990	US CA EP WO US	5030488 A 2003638 A1 0445213 A1 9005633 A1 5219629 A	09-07-1991 23-05-1990 11-09-1991 31-05-1990 15-06-1993
GB 2120167	A	30-11-1983	FR	2525528 A1	28-10-1983
DE 7727940	U	13-04-1978	DE	7727940 U1	13-04-1978
GB 2066156	A	08-07-1981	NONE		
GB 2000725	A	17-01-1979	DK AU CA CH DE ES FI FR IT JP NL NO NZ SE	304077 A 3782778 A 1121258 A1 625465 A5 2828734 A1 244599 U 782158 A 2396647 A1 1097504 B 54033577 A 7807253 A 782348 A 187770 A 7807569 A	07-01-1979 10-01-1980 06-04-1982 30-09-1981 25-01-1979 16-11-1980 07-01-1979 02-02-1979 31-08-1985 12-03-1979 09-01-1979 09-01-1979 19-11-1981 07-01-1979
EP 0421222	A	10-04-1991	US CA DE DE EP ES	4940632 A 2026258 A1 69011451 D1 69011451 T2 0421222 A2 2057305 T3	10-07-1990 07-04-1991 15-09-1994 08-12-1994 10-04-1991 16-10-1994
US 3864201	A	04-02-1975	DE FR GB	2149678 A1 2110255 A5 1371363 A	18-05-1972 02-06-1972 23-10-1974
US 3696452	A	10-10-1972	NONE		
WO 9604132	A	15-02-1996	US AU AU CA EP JP WO US US US	5587231 A 708635 B2 3277095 A 2196164 A1 0772516 A1 10503801 T 9604132 A1 5888642 A 5846357 A 5773121 A	24-12-1996 12-08-1999 04-03-1996 15-02-1996 14-05-1997 07-04-1998 15-02-1996 30-03-1999 08-12-1998 30-06-1998
US 5888642	A	30-03-1999	US AU CA EP WO	5587231 A 726177 B2 2218159 A1 0827447 A1 9729900 A1	24-12-1996 02-11-2000 21-08-1997 11-03-1998 21-08-1997

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02844

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5888642	A		US 5773121 A AU 708635 B2 AU 3277095 A CA 2196164 A1 EP 0772516 A1 JP 10503801 T WO 9604132 A1 US 5846357 A	30-06-1998 12-08-1999 04-03-1996 15-02-1996 14-05-1997 07-04-1998 15-02-1996 08-12-1998
US 5773121	A	30-06-1998	US 5888642 A US 5587231 A AU 726177 B2 CA 2218159 A1 EP 0827447 A1 WO 9729900 A1 AU 708635 B2 AU 3277095 A CA 2196164 A1 EP 0772516 A1 JP 10503801 T WO 9604132 A1 US 5846357 A	30-03-1999 24-12-1996 02-11-2000 21-08-1997 11-03-1998 21-08-1997 12-08-1999 04-03-1996 15-02-1996 14-05-1997 07-04-1998 15-02-1996 08-12-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02844

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 7 B32B15/08 B32B27/40 E04C2/292 E04C2/296 B29C33/00  
 B29C39/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 B32B E04C B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 19 47 517 A (BAYER AG) 25. März 1971 (1971-03-25) Seite 2, Absatz 3 -Seite 3, Absatz 1; Beispiel 1 Seite 7, Absatz 1 ---	1-3, 5
Y	WO 90 05633 A (CHEMICAL & POLYMER TECHNOLOGY ; SOBOLEV IGOR (US)) 31. Mai 1990 (1990-05-31) Seite 47; Beispiel IV ---	7
Y	GB 2 120 167 A (BELDALE INVESTMENTS LTD) 30. November 1983 (1983-11-30) Abbildung 1 ---	1-6
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

1. Juli 2003

09/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schweissguth, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/02844

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 77 27 940 U (BUCH UND KÖLZER OHG HILDEN) 13. April 1978 (1978-04-13) Seite 1, Absatz 1 -Seite 2, Absatz 1; Anspruch 1	1-6
Y	GB 2 066 156 A (UNITEX LTD) 8. Juli 1981 (1981-07-08) Anspruch 1	1-6
Y	GB 2 000 725 A (COPENCRAFT AS) 17. Januar 1979 (1979-01-17) Seite 3, Zeile 12-15; Abbildung 1	1-6
Y	EP 0 421 222 A (MOBAY CORP) 10. April 1991 (1991-04-10) Zusammenfassung	1-6
A	US 3 864 201 A (SUSUKI RINNOSUKE ET AL) 4. Februar 1975 (1975-02-04) Abbildungen 8,9	1-7
Y	US 3 696 452 A (ZIEGLER EARL E) 10. Oktober 1972 (1972-10-10) Abbildung 1	7
A	WO 96 04132 A (ISORCA CORP) 15. Februar 1996 (1996-02-15) Seite 8, Absatz 2 Seite 12, Absatz 2	1-7
A	US 5 888 642 A (PHILIPPS THOMAS E ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30) Seite 7, Absatz 5; Abbildung 5	1-7
A	US 5 773 121 A (PHILIPPS THOMAS E ET AL) 30. Juni 1998 (1998-06-30) Abbildung 5	1-7

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/02844

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1947517	A	25-03-1971	DE	1947517 A1		25-03-1971
WO 9005633	A	31-05-1990	US	5030488 A		09-07-1991
			CA	2003638 A1		23-05-1990
			EP	0445213 A1		11-09-1991
			WO	9005633 A1		31-05-1990
			US	5219629 A		15-06-1993
GB 2120167	A	30-11-1983	FR	2525528 A1		28-10-1983
DE 7727940	U	13-04-1978	DE	7727940 U1		13-04-1978
GB 2066156	A	08-07-1981	KEINE			
GB 2000725	A	17-01-1979	DK	304077 A		07-01-1979
			AU	3782778 A		10-01-1980
			CA	1121258 A1		06-04-1982
			CH	625465 A5		30-09-1981
			DE	2828734 A1		25-01-1979
			ES	244599 U		16-11-1980
			FI	782158 A		07-01-1979
			FR	2396647 A1		02-02-1979
			IT	1097504 B		31-08-1985
			JP	54033577 A		12-03-1979
			NL	7807253 A		09-01-1979
			NO	782348 A		09-01-1979
			NZ	187770 A		19-11-1981
			SE	7807569 A		07-01-1979
EP 0421222	A	10-04-1991	US	4940632 A		10-07-1990
			CA	2026258 A1		07-04-1991
			DE	69011451 D1		15-09-1994
			DE	69011451 T2		08-12-1994
			EP	0421222 A2		10-04-1991
			ES	2057305 T3		16-10-1994
US 3864201	A	04-02-1975	DE	2149678 A1		18-05-1972
			FR	2110255 A5		02-06-1972
			GB	1371363 A		23-10-1974
US 3696452	A	10-10-1972	KEINE			
WO 9604132	A	15-02-1996	US	5587231 A		24-12-1996
			AU	708635 B2		12-08-1999
			AU	3277095 A		04-03-1996
			CA	2196164 A1		15-02-1996
			EP	0772516 A1		14-05-1997
			JP	10503801 T		07-04-1998
			WO	9604132 A1		15-02-1996
			US	5888642 A		30-03-1999
			US	5846357 A		08-12-1998
			US	5773121 A		30-06-1998
US 5888642	A	30-03-1999	US	5587231 A		24-12-1996
			AU	726177 B2		02-11-2000
			CA	2218159 A1		21-08-1997
			EP	0827447 A1		11-03-1998
			WO	9729900 A1		21-08-1997

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02844

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5888642	A		US 5773121 A	30-06-1998
			AU 708635 B2	12-08-1999
			AU 3277095 A	04-03-1996
			CA 2196164 A1	15-02-1996
			EP 0772516 A1	14-05-1997
			JP 10503801 T	07-04-1998
			WO 9604132 A1	15-02-1996
			US 5846357 A	08-12-1998
US 5773121	A	30-06-1998	US 5888642 A	30-03-1999
			US 5587231 A	24-12-1996
			AU 726177 B2	02-11-2000
			CA 2218159 A1	21-08-1997
			EP 0827447 A1	11-03-1998
			WO 9729900 A1	21-08-1997
			AU 708635 B2	12-08-1999
			AU 3277095 A	04-03-1996
			CA 2196164 A1	15-02-1996
			EP 0772516 A1	14-05-1997
			JP 10503801 T	07-04-1998
			WO 9604132 A1	15-02-1996
			US 5846357 A	08-12-1998

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**